

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/014323 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 6/10**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008615

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. August 2003 (04.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 35 990.3 6. August 2002 (06.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): 3M ESPE AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLETTKE, Thomas
[DE/DE]; Landsberger Strasse 73, 86938 Schondorf
(DE). FÜHRER, Cornelia [DE/DE]; Schimmelreiterweg
4, 87497 Wertach (DE). ECKERT, Adrian [DE/DE];
Artilleriestrasse 20, 80636 München (DE). ECKHARDT,
Gunther [DE/DE]; OdF-Strasse 2, 06231 Bad Dürrenberg
(DE). WANEK, Erich [DE/DE]; Eschenstrasse 15, 86916
Kaufering (DE).

(74) Anwalt: FIESSER, Gerold; KNH Patentanwälte,
Kahlhöfer, Neumann, Herzog, Fiesser, Isartorplatz 8,
80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PREPARATIONS BASED ON AZIRIDINO POLYETHERS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN AUF AZIRIDINOPOLYETHERBASIS UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to preparations, which contain monofunctional aziridines and which are based on aziridino polymers, and to the use thereof for producing dental materials, particularly impression compounds.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft monofunktionelle Aziridine enthaltende Zubereitungen auf der Basis von Aziridinopolymeren und ihre Verwendung zur Herstellung von Dentalmassen, insbesondere von Abformmassen.

WO 2004/014323 A1

ZUBERREITUNGEN AUF AZIRIDINOPOLYETHERBASIS UND DEREN VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft monofunktionelle Aziridine enthaltende Zubereitungen
5 auf der Basis von Aziridinopolymeren und ihre Verwendung zur Herstellung
von Dentalmassen, insbesondere von Abformmassen.

Die Abformung der konkreten Verhältnisse im Mund des Patienten mit Hilfe
geeigneter Abformmassen ist die Voraussetzung zur Herstellung von passgenau-
10 en Prothesen, Kronen und Brücken, Inlays und Onlays. Von den bekannten Ab-
formmassen zeichnen sich die auf Aziridinopolyethern basierenden Massen
durch ihren inhärent hydrophilen Charakter und ihre Fließeigenschaften im aus-
gehärteten Zustand aus, woraus sich eine hohe Präzision der Abdrücke ergibt.

15 Bei der Abformung der konkreten Verhältnisse im Mund des Patienten mit Hilfe
geeigneter Abformmassen wirkt sich jedoch oft problematisch aus, dass der
Vorgang des Abformens für den Patienten unangenehm ist. Aus diesem Grunde
sollte die Verweildauer eines geeigneten Abformmaterials im Patientenmund
nur einen kurzen Zeitraum in Anspruch nehmen. Eine zu frühe Entnahme des
20 Abformmaterials kann jedoch zu einem Verlust an Genauigkeit und Zeichnungs-
schärfe im Hinblick auf die Abbildung der Mundverhältnisse führen, wenn die
Abformmasse noch nicht ausreichend ausgehärtet ist.

Aus diesem Grunde wurden verschiedentlich Versuche unternommen, die Här-
25 tungszeit der eingesetzten Abformmassen, beispielsweise durch den Einsatz ei-
ner erhöhten Katalysatormenge oder durch unterschiedliche polymere Bindemit-
tel, zu beschleunigen. Dies hatte jedoch in der Regel zur Folge, dass sich die
Elastomereigenschaften der ausgehärteten Abformmasse verschlechterten.

Darüber hinaus müssen bei den aus dem Stand der Technik bekannten Abformmaterialien oft große Mengen an Weichmachern eingesetzt werden. Da die Weichmacher jedoch nicht chemisch in das polymere Netzwerk des ausgehärteten Abdrucks eingebunden sind, kann es bei der Lagerung der Abdrücke zu einer Migration der Weichmacher an die Oberfläche des Abdrucks kommen. Dadurch wird ein späteres Ausgießen der Abdrücke jedoch häufig nachteilig beeinflusst.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach Abformmassen, die dem Zahnarzt bis zur Aushärtung der Abformmasse eine ausreichende Arbeitszeit belassen, jedoch im Patientenmund möglichst schnell zumindest soweit aushärten, dass die Verweildauer im Mund auf ein notwendiges Minimum verkürzt werden und die Behandlung damit für den Patienten angenehmer gestaltet werden kann. Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Abformmassen, die trotz eines geringeren Bedarfs an Weichmachern ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und gute Langzeitstabilität aufweisen.

Die Herstellung von Aziridinogruppen tragenden Polymeren und ihre Verwendung in Dentalmaterialien ist seit langem bekannt. So beschreibt beispielsweise die DE 174 58 10 C die Herstellung von Formkörpern auf der Basis von Aziridinopolyethern. Dort wird zwar die Möglichkeit genannt, auch Abformmassen mit einem Gehalt an monofunktionellen Aziridinen einzusetzen, dies wird jedoch als nachteilig im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften bezeichnet. Ein Beschleunigungseffekt im Hinblick auf die Aushärtung der Dentalmassen wird in der angegebenen Druckschrift nicht beschrieben.

25

Die DE 100 26 852 A1 betrifft N-Alkyl-Aziridinoblockcopolymere, die ein Polysiloxangerüst tragen. Die Möglichkeit, eine Beschleunigung der Aushärtungszeit durch Zugabe monofunktioneller Aziridine zu erzielen, wird in der Druckschrift nicht offenbart.

30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, Dentalmassen auf der Basis von Aziridinopolymeren bereitzustellen, die sich durch eine beschleunigte Aushärtung bei ausreichender Verarbeitungszeit (offener Zeit) auszeichnen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand insbesondere darin, Dentalmassen auf der Basis von Aziridinopolymeren bereitzustellen, die im Gegensatz zu aus dem Stand der Technik bekannten Dentalmassen schneller hohe Werte für die Shore-A Härte erreichen, wobei jedoch die vollständig ausgehärteten Massen in Bezug auf die aus dem Stand der Technik bekannten Dentalmassen in einem gewünschten Bereich liegende und im wesentlichen unveränderte Shore-A Härten aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Zubereitungen und daraus hergestellten Dentalmassen, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind.

- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zusammensetzung, mindestens enthaltend zwei Komponenten Z1 und Z2, wobei die Zusammensetzung
- a) als Komponente Z1 mindestens ein Polyadditionsprodukt oder ein Polykondensationsprodukt mit durchschnittlich 2 Aziridinogruppen oder mehr und einem Molekulargewicht von mindestens 1000 und
 - b) als Komponente Z2 mindestens eine Verbindung mit 1 Aziridinogruppe enthält, wobei mindestens eine Verbindung gemäß Komponente Z2 sich in ihrem chemischen Aufbau von mindestens einer Verbindung gemäß Komponente Z1 in mindestens einem weiteren Merkmal als der Zahl der Aziridinogruppen unterscheidet.

Unter einer „Zusammensetzung“ wird im Rahmen des vorliegenden Textes ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen verstanden, wie es im Rahmen des vorliegenden Textes erläutert wird.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens zwei Komponenten Z1 und Z2, wobei Komponente Z1 ein Polyadditionsprodukt oder ein Polykondensationsprodukt mit durchschnittlich mindestens 2 Aziridinogruppen oder mehr und einem Molekulargewicht von vorzugsweise mindestens 1000 darstellt.

5

Der Begriff „Molekulargewicht“ bezieht sich dabei auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts wie es für die einzelnen Polymerklassen üblicherweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gegenüber einem Standard mit definiertem Molekulargewicht ermittelt wird. Geeignete Messverfahren sind dem Fachmann bekannt.

10

Weiterhin lässt sich beispielsweise die Ermittlung der Molekulargewichte und der Verteilung der Molekulargewichte von polymeren Polyolen mittels Endgruppenbestimmung, beispielsweise durch kernresonanzmagnetische Methoden (NMR) durchführen. Ebenfalls zur Ermittlung der Molekulargewichte und der Verteilung der Molekulargewichte von polymeren Polyolen geeignet ist die Bestimmung der Hydroxylzahl wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, 14/2, S. 17, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 beschrieben wird. Weiterhin geeignet ist die in ASTM D2849 – Methode C beschriebene Ver-

15
20

fahrensweise.

Ein besonders geeignetes Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts (M_w und M_n) und der Molekulargewichtsverteilung organischer Diole lässt sich beispielsweise mittels GPC unter Verwendung einer Säulenkombination PSS SDV 10.000 Å + PSS SDV 500 Å + PSS SDV 100 Å mit einer Säulenabmessung von 8x300 mm und einer Korngröße von 5 µm durchgeführt. Als Vorsäure wird eine PSS SDV 100 Å mit einer Säulenabmessung von 8x50 mm und einer Korngröße von 10 µm eingesetzt. Als Laufmittel eignet sich besonders mit 200 ppm Jonol stabilisiertes THF bei einer Flussrate von 1,0 ml/min. Als Detektor wird ein Brechungsindexdetektor (RI) eingesetzt, das Injektionsvolumen der Proben (1 %ig

25
30

m/m im Laufmittel eingewogen) beträgt 100 µl. Als Standardlösung wird eine Polystyrolstandardreihe (0,1 % m/m im Laufmittel eingewogen) eingesetzt. Die Auswertung erfolgt nach dem Prinzip der relativen GPC über ein automatisches Auswertemodul (TurboSEC Software) durch Vergleich der Elutionsvolumina der Probe mit den Elutionsvolumina der Polystyrolstandardreihe. Ausgewertet werden M_n , M_w und Polydispersität.

Als Polykondensationsprodukte eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle durch Polykondensationsverfahren herstellbaren Polymeren, sofern sie die Anforderungen der Zusammensetzung im Hinblick auf deren bevorzugten Einsatz als Dentalmaterialien erfüllen. Geeignete Polykondensationsprodukte sind beispielsweise Polyester, Polyacetale oder Polysiloxane.

Von den bekannten Polyestern der verschiedenartigen Konstitutionen eignen sich zur Herstellung der Ausgangsprodukte besonders solche, die durch Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diolen oder durch Polykondensation von Oxycarbonsäuren erhältlich sind und im wesentlichen linear aufgebaut sind. Die Mitverwendung geringer Mengen tri- oder tetrafunktioneller Alkohole oder Carbonsäuren bei der Polykondensation ist möglich und in manchen Fällen für die mechanischen Eigenschaften der aus den Polyestern erhältlichen Zusammensetzungen im Hinblick auf deren Einsatz als Dentalmassen sogar vorteilhaft.

Als Polyole zur Herstellung der oben genannten Polyester kann eine Vielzahl von Polyolen eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 OH-Gruppen pro Molekül. Die OH-Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein. Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8 und deren höhere Homologen oder Isomeren, wie sie sich für den Fachmann aus einer schrittweisen Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette um

jeweils eine CH₂-Gruppe oder unter Einführung von Verzweigungen in die Kohlenstoffkette ergeben. Ebenfalls geeignet sind höherfunktionelle Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie oligomere Ether der genannten Substanzen mit sich selbst oder im Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Ether untereinander.

Weiterhin können als Polyole die Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylendioxyden, sogenannte Polyether, eingesetzt werden. Die Alkylendioxyde weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxyd, Propylenoxyd oder Butylenoxyd, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Ferner sind auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, mit den genannten Alkylendioxyden zu Polyetherpolyolen geeignet.

Entsprechende Polyether werden in dem Fachmann bekannter Weise durch Umsetzung der Startverbindung mit einem reaktiven Wasserstoffatom mit Alkylendioxyden, beispielsweise Ethylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Styroxyd, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, umgesetzt.

Geeignete Startverbindungen sind beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4 oder -1,3 Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4 Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Zur Herstellung entsprechender Polyester sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Te-

rephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr
5 davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein. Ebenfalls geeignet sind ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, beispielsweise die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder
10 Trimellithsäure geeignet. Die genannten Säuren können einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

Die Polyester können gegebenenfalls einen geringen Anteil an Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls ein-
15 gesetzt werden.

Ebenfalls als Polyolkondensate geeignet sind Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie aus Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol oder deren Gemisch mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen
20 der Erfindung einsetzbare Polyacetale können ebenfalls durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden.

Als Polysiloxane eignen sich grundsätzlich alle Polysiloxane, welche die geforderten Materialeigenschaften im Hinblick auf die bevorzugte Anwendung als
25 Dentalmassen erfüllen. Besonders geeignet sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch beispielsweise die Polysiloxangrundgerüste der in der DE 100 26 852 A1 Von S. 2, z. 55 bis S. 8, Z. 20 beschriebenen Aziridinogruppen tragenden Polysiloxane. Die Offenbarung der genannten Druckschrift wird als Be-
30 standteil der Offenbarung des vorliegenden Textes betrachtet.

Als Polyadditionsprodukte eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle durch Polyadditionsverfahren herstellbaren Polymeren, sofern sie die Anforderungen der Zusammensetzung im Hinblick auf deren bevorzugten Einsatz als Dentalmaterialien erfüllen. Geeignete Polyadditionsprodukte sind beispielsweise Polyurethane oder Polyether.

Als Polyurethane eignen sich im wesentlichen alle durch die Reaktion von Polyolen oder Polycarbonsäuren und Isocyanaten herstellbaren Polymeren. Entsprechende Herstellungsmethoden sind dem Fachmann bekannt, geeignete Polyole wurden im Rahmen des vorliegenden Textes bereits als Ausgangsstoffe zur Herstellung der o.g. Polyester beschrieben.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polyadditionsprodukte eingesetzt, bei denen es sich vorzugsweise um Polyether handelt.

Als Polyether eignen sich grundsätzlich alle Polyetherverbindungen, welche die geforderten Materialeigenschaften im Hinblick auf die bevorzugte Anwendung als Dentalmassen erfüllen. Geeignete Polyether und Verfahren zu deren Herstellung werden beispielsweise oben im Rahmen des vorliegenden Textes beschrieben. Besonders geeignet sind Polyetherverbindungen wie sie durch Polyaddition von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid oder Tetrahydrofuran oder von Gemischen aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen unter Zuhilfenahme einer geeigneten Starterverbindung und eines geeigneten Katalysators erhältlich sind.

Besonders geeignet sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Polyetherverbindungen, die als Bestandteil mindestens eine von 1,2-Propylenglykol abgeleitete Wiederholungseinheit in der Polyetherkette aufweisen. So eignen

sich als Polyethergrundgerüste für die in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Aziridinogruppen tragenden Polymeren beispielsweise Polypropylenglykol oder Ethylenglykol/Propylenglykol-Copolymere oder Tetrahydrofuran/Propylenglykol-Copolymere oder Tetrahydrofuran/Ethylenglykol-Copolymere oder Gemische aus zwei oder mehr davon, insbesondere Polypropylenglykol oder Ethylenglykol/Propylenglykol-Copolymere oder Tetrahydrofuran/Ethylenglykol-Copolymere.

Geeignet sind beispielsweise Polyetherpolyole, die durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und Ethylenoxid im Molverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise bis 3 : 1 in Gegenwart starker Säuren, beispielsweise Borfluorid-Etheraten, hergestellt werden.

Die zur Herstellung der Komponente Z1 einsetzbaren Polyetherpolyole weisen durchschnittlich mindestens 2 Hydroxylgruppen auf, können aber auch bis zu 20 Hydroxylgruppen pro Molekül, beispielsweise durchschnittlich bis zu etwa 3, 4, 5, 8, 10 oder 15 Hydroxylgruppen enthalten.

Die Molmassen (M_n) der Polyetherpolyole liegen üblicherweise im Bereich von 600 bis 20000 g/Mol, bevorzugt im Bereich von etwa 1000 bis 10000 g/Mol.

Die Verteilung der auf unterschiedlichen Monomeren basierenden Struktureinheiten im Polymeren kann dabei statistisch oder blockweise organisiert sein.

Geeignete Polyether werden darüber hinaus in der DE PS 1 745 810 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Texts betrachtet wird.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Komponente Z1 in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Polymeren tragen durchschnittlich mindestens 2 Aziridinogruppen.

- 5 Der Begriff „durchschnittlich“ ist dabei im Rahmen des vorliegenden Textes so auszulegen, dass ein Gemisch aus einer Vielzahl von Verbindungen der Komponente Z1 sowohl Verbindungen mit weniger als 2 Aziridinogruppen als auch Verbindungen mit mehr als 2 Aziridinogruppen aufweisen kann, wobei jedoch über die Gesamtzahl der Verbindungen der Komponente Z1 betrachtet
10 die durchschnittliche Funktionalität aller Moleküle im Hinblick auf Aziridinogruppen 2 oder mehr beträgt.

Sämtliche genannten Typen von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten können durch beliebige, dem Fachmann bekannte Folgereaktionen mit
15 Aziridinogruppen ausgestattet werden. So können beispielsweise zunächst Substituenten in ein entsprechendes Polymeres eingeführt werden, die ihrerseits zur Reaktion mit geeigneten Aziridinderivaten fähig sind. Häufig ist es möglich, cyclische Äther, vorzugsweise Epoxide, an die Kette so anzupolymerisieren, dass Produkte erhalten werden, die am Ende Substituenten enthalten,
20 die mit Aziridin reagieren können. In Frage kommen beispielsweise Polyether, an die halogensubstituierte Epoxide, z. B. Epibromhydrin, anpolymerisiert sind. Diese Substanzen enthalten kurze halogensubstituierte Endgruppen, z. B. bei der Verwendung von Epibromhydrin-CH₂Br-Gruppen.

- 25 Bei Polyethern können deren OH-Endgruppen auch durch Halogenatome ersetzt werden, worauf die Halogenatome z. B. mit überschüssigem Ammoniak oder Phthalimidkalium in Aminogruppen übergeführt werden, die dann mit Ethyleniminocarbonestern zur Reaktion gebracht werden. Da die halogenhaltigen Polyether als Alkylierungsmittel wirken und deshalb unbeabsichtigte Ver-
30 netzungsreaktionen auslösen können, ist darauf zu achten, dass die Halogenatome möglichst weitgehend, z. B. durch Aminogruppen, ersetzt werden oder

noch vorhandenes Resthalogen, beispielsweise durch Behandeln mit Alkalialkoholat, entfernt wird.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Aziridingruppen tragenden Polymeren besteht in der Acylierung von OH-Gruppen tragenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten mit Halogencarbonsäuren und anschließendem Umsatz mit entsprechenden Aziridinderivaten. Besonders geeignet sind hier α -Halogencarbonsäuren, z. B. Chloressigsäure, oder Brombuttersäure. Die Acylierung im Rahmen der beiden genannten Verfahren kann selbstverständlich auf verschiedene Weise erfolgen, z. B. durch säurekatalysierte Veresterung, durch Verwendung der Säureanhydride oder Säurechloride.

Ein weiterer Weg zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen ist der Umsatz von OH-Gruppen tragenden Polymeren mit wenigstens bifunktionellen Isocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten, z. B. 2,4-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Naphthalin-1,5-diisocyanat. Bei dieser Umsetzung ist es zur Vermeidung von Nebenreaktionen häufig zweckmäßig, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, was durch hochaktive Katalysatoren wie tertiäre Amine, oder Metallverbindungen, wie Zinkacetylacetonat oder Organozinnverbindungen erreicht werden kann. Diese Katalysatoren stören im allgemeinen die anschließende Weiterverarbeitung der Substanzen nicht. Auch sogenannte isocyanatverlängerte Polyester, bei denen sich in der Kette Urethangruppen befinden, sind brauchbar.

Bei der Folgereaktion lässt man die mit endständigen Isocyanatgruppen versehenen Polyester mit geeigneten Alkyleniminderivaten reagieren. Hierfür bieten sich z. B. Ethyleniminderivate mit OH-Gruppen oder primären oder sekundären Aminogruppen an. Genannt seien Ethyleniminoamine, z. B. γ -Ethyleniminopropylamin und β -Ethyleniminoethylamin, ferner Ethyleniminoalkohole, wie 3-Ethyleniminopropanol-1, sowie die Ethyleniminoacylderivate

von mindestens zweiwertigen Aminen. Die zuletzt genannte Substanzklasse besitzt unter anderem die Besonderheit, dass die daraus hergestellten Vor- und Endprodukte nur verhältnismäßig schwach basische Aminogruppen aufweisen.

- 5 Geeignete Möglichkeiten zur Ausstattung der Polymeren mit Aziridinogruppen werden beispielhaft in der DE PS 1 745 810 oder der DE 100 26 852 A1 genannt, wobei auf die genannten Druckschriften ausdrücklich Bezug genommen wird, und deren Offenbarung im Hinblick auf die Funktionalisierung von Polymeren mit Aziridinogruppen als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden
10 Textes verstanden wird.

Als Komponente Z1 geeignete Polymere können die Aziridinogruppen endständig oder seitenständig oder endständig und seitenständig, vorzugsweise jedoch endständig tragen.

15

- Die als Komponente Z1 einsetzbaren Aziridinopolymere sollten vorzugsweise eine dynamische Viskosität η von 10 bis etwa 500 Pa*s, insbesondere etwa 15 bis etwa 300 Pa*s (23 °C, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ CVO 120 HR der Firma Bohlin Instruments GmbH Pforzheim bei 23 °C, Platte-
20 Platte-Geometrie, Plattendurchmesser: 20 mm oder Platte-Kegel-Geometrie, Scherrate 20 s⁻¹) aufweisen.

Ein bevorzugter Bereich der Viskosität liegt bei etwa 20 bis etwa 180 Pa*s bei 23° C.

25

Das Aziridinoäquivalent beträgt für die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Komponente Z1 eingesetzten Verbindungen etwa 250 bis etwa 25000 g/Äquivalent, insbesondere etwa 400 bis etwa 10.000 g/Äquivalent.

- 30 Eine erfindungsgemäß einsetzbare Komponente Z1 kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung nur einen Typen an Aziridinopolymeren enthalten. Es ist jedoch ebenso möglich, dass eine erfindungsgemäß einsetzbare Komponente Z1

zwei oder mehr verschiedene Typen an Aziridinopolymeren enthält, beispielsweise 3, 4 oder 5 verschiedene Typen.

Unter einem „Polymertypen“ wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung
5 ein Polymeres verstanden, wie es sich bei der Polyaddition oder Polykondensation ausgewählter Monomerer unter den gewählten Reaktionsbedingungen ergibt. Ein Polymertyp kann daher Polymermoleküle unterschiedlicher chemischer Konstitution und unterschiedlichen Molekulargewichts umfassen, je nach gewählten Reaktionsbedingungen. Zwei Reaktionen, die mit identischen Monomerzusammensetzungen unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt
10 werden, führen jedoch erfindungsgemäß immer zu identischen Polymertypen. Zwei Reaktionen, die mit identischen Monomeren, jedoch unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, können zu identischen Polymertypen führen, müssen dies jedoch nicht. Entscheidend ist dabei die Nachweisbarkeit von im Hinblick auf die Materialeigenschaften relevanten Unterschieden im Hinblick auf chemische Konstitution, Molekulargewicht und weiteren bestimm-
15 baren Parametern. Zwei Reaktionen, die mit unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen durchgeführt werden, führen erfindungsgemäß immer zu unterschiedlichen Polymertypen.

20

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine erfindungsgemäß einsetzbare Komponente Z1 einen oder zwei verschiedene Typen von Aziridinopolymeren, insbesondere nur einen Typen.

25 Die oben beschriebenen Aziridinopolymeren können in der Regel in der im Rahmen der Herstellung angefallenen Form eingesetzt werden, sie können jedoch auch gereinigt werden, um besonders helle und hochwertige Produkte zu gewinnen. Hierfür kommen die üblichen Verfahren in Betracht, beispielsweise Filtration, gegebenenfalls in Lösung, über Kieselgur, Aluminiumoxyd, Behandlung mit Ionenaustauschern, Waschen der Lösungen in organischen Lösungsmitteln mit Wasser, wässrigem Alkohol, Salzlösungen u. dgl., sowie
30 gegebenenfalls wiederholte Umfällung, beispielsweise aus aromatischen Löse-

mitteln oder Alkoholen. Ferner kann durch Fraktionierung in der üblichen Weise ein Reinigungseffekt erzielt werden. Außerdem sind so Produkte mit einheitlicherem Molekulargewicht erhältlich.

- 5 Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäße Komponente Z1 mindestens ein Aziridinopolymeres, das als Grundgerüst einen Polyether aufweist, vorzugsweise einen Polyether auf Basis von Polytetrahydrofuran (Poly-THF) oder ein Propylenglykol/Ethylenglykol Copolymeres oder ein Ethylenglykol / Tetrahydrofuran Copolymeres, unabhängig von der Herstellungsart.

10

Weitere zum Einsatz in Komponente Z1 geeignete Polyaziridinoverbindungen werden beispielsweise in der Offenlegungsschrift der DE 15 44 837, S. 3 – S. 14 genannt.

- 15 Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält als Komponente Z2 mindestens eine monofunktionelle Aziridinoverbindung, die sich in ihrem chemischen Aufbau von mindestens einer Verbindung gemäß Komponente Z1 in mindestens einem weiteren Merkmal als der Zahl der Aziridinogruppen unterscheidet.

- 20 Als unterscheidende Merkmale eignen sich grundsätzlich alle Merkmale, die über die Zahl der Aziridinogruppen hinaus eine eindeutige Unterscheidung mindestens einer Verbindung gemäß Komponente Z1 von mindestens einer Verbindung gemäß Komponente Z2 erlauben. Geeignete unterscheidende Merkmale sind beispielsweise Molekulargewicht oder chemische Konstitution.

25

So können als monofunktionelle Aziridinoverbindungen beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, deren durchschnittliches Molekulargewicht niedriger oder höher ist als das durchschnittliche Molekulargewicht der in Komponente Z1 vorliegenden Polymeren. Ebenso können als monofunktionelle Aziridinover-

30 bindungen beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, deren chemischer Aufbau sich von mindestens einer im Rahmen der Komponente Z1 eingesetzten polyfunktionellen Verbindung unterscheidet.

Wenn als monofunktionelle Aziridinoverbindungen Polymere eingesetzt werden, so sollte es sich bei diesen Polymeren vorzugsweise um Polymere eines anderen Polymertyps als mindestens eines der im Rahmen von Komponente Z1
5 eingesetzten Polymeren handeln.

Es ist beispielsweise vorgesehen, dass es sich bei der monofunktionellen Aziridinoverbindung um eine niedermolekulare Aziridinoverbindung mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von weniger als etwa 300 oder um eine
10 höhermolekulare Aziridinoverbindung mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 300 oder mehr als etwa 300 handelt.

Als monofunktionelle Aziridinoverbindungen eignen sich beispielsweise Verbindungen, wie sie sich durch Umsetzung niedermolekularer Verbindungen, die
15 eine funktionelle Gruppe aufweisen die mit mindestens einem der bereits oben im Rahmen der Beschreibung der Funktionalisierung der Polymeren genannten Aziridinoderivate reagieren kann, erhalten lassen. Geeignet sind beispielsweise Aziridinoderivate, wie sie sich durch Umsetzung niedermolekularer linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter oder cyclischer oder aromatischer
20 Alkohole, Epoxide oder Carbonsäuren mit Aziridinoderivaten, beispielsweise γ -Ethyleniminopropylamin oder 3-Ethyleniminopropanol-1 erhalten lassen. Ebenfalls zur Funktionalisierung geeignet sind die mit entsprechenden funktionellen Gruppen versehenen im Hinblick auf Aziridinogruppen monofunktionelle Verbindungen, wie sie in der DE 100 26 852 A1 auf S. 4, Z. 20 bis S. 7, Z. 42 ge-
25 nannt werden.

Geeignete niedermolekulare Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, die isomeren Propanole, Butanole, Pentanole Hexanole, Heptanole oder Octanole, Cycloalkanole mit 6 bis etwa 44 C-Atomen oder aromatische Alkohole mit 6
30 bis etwa 22 C-Atomen. Besonders geeignet sind die Aziridinoderivate des Butanols.

- Geeignete Verbindungen zur Herstellung von monofunktionellen Aziridinoderivaten mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 300, wie sie sich als Bestandteil der erfindungsgemäßen Komponente Z2 einsetzen lassen, sind beispielsweise monofunktionelle Polymere wie sie oben bereits beschrieben wurden. Es ist dabei möglich, beispielsweise den gleichen Polymertyp einzusetzen wie er in Komponente Z1 bereits vorliegt. Es ist jedoch ebenfalls möglich einen Polymertypen einzusetzen, der sich von einem oder mehreren in Komponente Z1 vorliegenden Polymertypen unterscheidet.
- 10 Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist eine als Bestandteil von Komponente Z2 eingesetzte Aziridinoverbindung keine OH-, SH, NH- oder NR-Gruppe, worin R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis etwa 44 C-Atomen steht, auf.
- 15 Besonders als monofunktionelle Aziridinoverbindungen mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 300 geeignet sind Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte mit einer Aziridinogruppe, beispielsweise Polyesteraziridine oder Polyetheraziridine, vorzugsweise Polyetheraziridine.
- 20 Es kann sich bei den bevorzugten Polyetheraziridinen beispielsweise um Homopolyether handeln, es können jedoch auch Copolyether eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz von im Hinblick auf Aziridinofunktionen monofunktionellem Polypropylenglykol.
- 25 Besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz von Polyethern, deren Kettenende keine OH-, SH, NH- oder NR-Gruppe als terminale Gruppe aufweist. Geeignet sind beispielsweise Polyether, die terminal jeweils eine Aziridinogruppe und eine Alkylgruppe, eine Estergruppe, eine Amidgruppe oder dergleichen aufweisen. Besonders geeignet sind Polyetherverbindungen, die an einem Ende über
- 30 eine Ethergruppe mit einer linearen oder verzweigten gesättigten Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, verschlossen sind.

Es hat sich gezeigt, dass der Anteil der Komponente Z2 an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Bezug auf den Anteil an Komponente Z1 so gewählt werden sollte, dass das Verhältnis von Aziridinogruppen aus Komponente Z1 zu Aziridinogruppen aus Komponente Z2 etwa 20:1 bis etwa 1:1, beispielsweise
5 etwa 10:1 bis etwa 1,2:1 oder etwa 5:1 bis etwa 1,5:1 gewählt werden sollte.

Vorzugsweise beträgt der auf das Gewicht der Komponenten Z1 und Z2 bezogene Anteil an Komponente Z2 an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mindestens etwa 0,1 Gew.-% und höchstens etwa 40 Gew.-%, beispielsweise
10 etwa 0,2 bis etwa 35 oder etwa 0,3 bis etwa 30 oder etwa 0,4 bis etwa 25 oder etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-%. Die oben genannten Werte variieren üblicherweise mit dem Molekulargewicht der eingesetzten Komponente Z2.

Die Konsistenz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt vorzugsweise
15 innerhalb eines Bereichs von etwa 20 bis etwa 50 mm Scheibendurchmesser, insbesondere etwa 25 bis etwa 45 mm Scheibendurchmesser, gemessen entsprechend EN ISO 4823:2000.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich Komponente Z2 einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einem oder zwei oder mehr der nachfolgenden weiteren Merkmale von Komponente Z1:
20

- i) Zahlenmittel des Molekulargewichts,
- 25 ii) Gewichtsmittel des Molekulargewichts,
- iii) Polydispersität,
- iv) Zusammensetzung des Polymerrückgrats,
- v) Endgruppen.

30 Neben den Komponenten Z1 und Z2 kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung noch einen oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Zusatzstoffen enthalten.

Geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen-Zusammensetzungen bewirken. Solche Verbindungen können sowohl typische Weichmacher sein, wie sie auch für andere polymere Systeme angeboten werden, wie Ester von mehrwertigen Carbonsäuren, polyaromatische Verbindungen und Sulfonsäureester oder Verbindungen, die außer der Weichstellung auch andere Effekte wie beispielsweise Tensidwirkung, Erhöhung der Standfestigkeit und Verbesserung des Fließverhaltens bewirken.

10

Typische Weichmacher sind beispielsweise Verbindungen vom Estertyp wie C12- bis C15-Alkylactate, Ethyl- oder Butylester der Citronensäure oder der Acetylcitronensäure, Phthalsäureester längerer verzweigter Alkohole, wie Bis(2-ethylhexyl)phthalat oder Phthalsäurepolyester, C₂ bis C₂₂-Dialkylester von C₂ bis C₆-Dicarbonsäuren wie Bis(2ethylhexyl)-adipat, Dioctylmaleat, Diisopropyladipat, aromatische und aliphatische Sulfonsäureester wie C₂ bis C₂₀-Alkylsulfonsäureester des Phenols oder von C₁ bis C₂₂-Alkanolen oder typische aromatische Weichmacher wie Polyphenyle in einem weiten Viskositätsbereich, einschließlich wachsartiger Polyphenyle wie sie beispielsweise von der Fa. Monsanto erhältlich sind, Dibenzyltoluol, Isomerengemische von C₂₀ bis C₄₀-Aromaten, wobei die Verwendung von Gemischen aus Weichmachern des Estertyps und des aromatischen Typs bevorzugt ist.

15

20

25

Ein Beispiel für ein bevorzugtes Weichmachergemisch ist ein Gemisch aus Acetyltributylcitrat und Dibenzyltoluol.

30

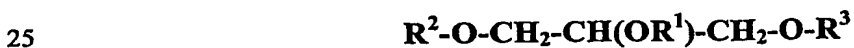
Ebenfalls als Zusatzstoffe geeignet sind Trisacylester des Glyzerins nicht tierischen Ursprungs. Geeignete Zusatzstoffe können beispielsweise aus modifizierten Fetten pflanzlichen Ursprungs wie aus hydriertem Palmöl oder Sojaöl oder aus synthetischen Fetten bestehen.

Geeignete Fette sind in der DE 197 11 514 A1 (z. B.: S. 2, Z. 65 – S. 3, Z. 22) beschrieben, auf die hier vollinhaltlich Bezug genommen wird. Besonders geeignet sind Avocadoöl, Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Kakaobutter, Kürbiskernöl, 5 Leinöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Palmöl, Reisöl, Rüböle, Saffloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Traubenkernöl, Weizenkeimöl, Borneotalg, Fulwatalg, Hanföl, Illipebutter, Lupinienöle, Kandelnussöl, Kapoköl, Katiaufett, Kenafsaamenöl, Kekunaöl, Mohnöl, Mowrahbutter, Okraöl, Perillaöl, Salbutter, Sheabutter und Tungöl, sofern diese Fette vor ihrer Verwendung gehärtet wurden. Als 10 geeignet gehärtete Fette werden solche betrachtet, deren Jod-Zahl (gemessen nach der Norm DGF C-V 11 Z2 kleiner als 20 ist. Besonders bevorzugt sind Fette, deren Jod-Zahl kleiner als 5 ist. Die Durchführung von Fetthärtungen ist beispielsweise in "Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie", 4. Aufl., Band 11, S. 469 beschrieben.

15

Ebenso verwendbar sind Mischungen dieser natürlich vorkommenden Fette, sowie künstlich hergestellte Fette, wie Softisan 154 oder Dynasan 118 (Fa. Hüls). Die Herstellung derartiger künstlicher Triacylglyceride ist für den Fachmann relativ einfach und kann beispielsweise aus Glycerin und den entsprechenden 20 Fettsäuremethylestern erfolgen. Derartige Veresterungsreaktionen sind u. a. in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie", Bd. E5/Teil 1, S. 659 ff. beschrieben.

Bevorzugte Triacylglyceride entsprechen der Formel:



in welcher R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}$ oder $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}$ bedeuten. Auch Gemische solcher Triacylglyceride kommen in Betracht.

Ebenfalls als Zusatzstoffe geeignet sind flüssige polymere Verbindungen mit Molmassen von mehr als etwa 2000 g/Mol, beispielsweise Verbindungstypen, wie Polyether, Polyester, Polyurethane, Polycarbonate oder Polyolefine, wobei als Endgruppen Hydroxyl-, Ether-, Alkyl- und Acylgruppen geeignet sind.

5

Eine spezielle Verbindungsklasse von flüssigen Polymeren stellen solche vom Polyethertyp dar.

10 Hierbei zeichnen sich solche Polyether besonders aus, welche die gleiche oder eine ähnliche Molmasse besitzen, wie die in Bestandteil Z1 verwendeten Aziridinopolyether.

15 Bis-Hydroxyl- oder Bis-Acetyl-polyether aus Oxytetramethylen- und Oxydimethylen-Einheiten im Verhältnis 4 : 1 bis 3 : 1 und Molmassen im Bereich von 3000 bis 8000 g/Mol sind beispielsweise als Zusatzstoffe geeignet.

20 Im Gemisch mit den genannten Polyethern oder auch als alleinige Zusatzstoffe können auch Polypropylenoxidpolyole und/oder Copolymerisate und/oder Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Hydroxyl- oder Acetyl-Endgruppen eingesetzt werden.

Bei den Blockcopolymerisaten mit Molmassen größer 2000 g/Mol kann zusätzlich die lösungsvermittelnde Wirkung dieser tensidartigen Verbindungen genutzt werden.

25

Weiterhin kann durch die Wahl und die Mischung der vorgenannten Polyetherderivate das Fließverhalten und die notwendige Einstellung von Hydrophilie und Hydrophobie der gemischten Zubereitungen entscheidend beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin als Zusatzstoffe 10 bis 15 Gew.-% an verstärkend wirkenden Füllstoffen enthalten.

- 5 Für diesen Zweck können organische und anorganische Feststoffe eingesetzt werden, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen während der Lagerung keine unerwünschten Reaktionen hervorrufen und nach der Mischung der getrennt gelagerten Komponenten den Abbindeverlauf nicht beeinträchtigen. Zu diesem Zweck sind beispielsweise Kieselsäure, Zinkoxyd, Calciumcarbonat, 10 Bariumsulfat, Quarzmehl, Schwerspat, Flussspat, Calciumphosphat oder Kaolin geeignet.

- Besonders bewährt haben sich dabei Füllstoffe mit einem SiO_2 -Anteil von mehr als etwa 50 Gew.-%, beispielsweise mindestens etwa 90 Gew.-%, wie Quarzmehl und feinteilige Kieselsäuren synthetischen oder natürlichen Ursprungs. 15

Geeignet sind beispielsweise sind pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren, die meist in oberflächenmodifizierter Form eingesetzt werden sowie Diatomeenerde unterschiedlicher Fundstellen.

20

Gemische von aufbereiteter Diatomeenerde mit einem pH-Wert der 5 %-igen wässrigen Suspension von 8 bis 10 und pyrogener, oberflächenmodifizierter Kieselsäure mit BET-Oberflächen von 100 bis 600 m^2/g sind besonders geeignet.

25

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen weitere Zusatzstoffe wie Farbstoffe und Farbpigmente, Desinfektionsmittel, Aromen oder Geschmackskorrigentien enthalten.

Weiterhin können als Zusatzstoffe Säurefänger eingesetzt werden, die in den Ausgangsmaterialien enthaltene Säuren, saure Gruppen oder säureabspaltende Substanzen durch neutralisieren. Hierfür geeignet sind beispielsweise Amine,
5 insbesondere tertiäre Amine.

Weiterhin können als Zusatzstoffe Modifikatoren eingesetzt werden, wie sie in der DE 32 45 052 (S. 4 – S. 6) beschrieben werden, wobei auf die dort genannten Modifikatoren ausdrücklich Bezug genommen wird und diese als Bestandteil
10 der Offenbarung des vorliegenden Textes verstanden werden.

Die oben genannten Zusatzstoffe sind in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung üblicherweise in einer Menge von 0 bis etwa 60 Gew.-%, beispielsweise etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% enthalten.

15

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich prinzipiell auf beliebige, dem Fachmann bekannte Weise erhalten. Beispielsweise werden die einzelnen Bestandteile der Zusammensetzung in einer oder mehreren aufeinanderfolgenden Stufen unter Verwendung geeigneter Mischgeräte miteinander vermischt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur
20 Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, bei dem zwei Komponenten Z1 und Z2 vermischt werden, wobei

- a) als Komponente Z1 mindestens ein Polyadditionsprodukt oder ein
25 Polykondensationsprodukt mit durchschnittlich 2 Aziridinogruppen oder mehr und einem Molekulargewicht von mindestens 1000 und
- b) als Komponente Z2 mindestens eine Verbindung mit 1 Aziridinogruppe eingesetzt wird, und

30 wobei mindestens eine Verbindung gemäß Komponente Z2 sich in ihrem chemischen Aufbau von mindestens einer Verbindung gemäß Komponente Z1 in mindestens einem weiteren Merkmal als der Zahl der Aziridinogruppen unterscheidet.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich zur Herstellung von Dentalmassen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Dentalmasse, umfassend mindestens eine Basiskomponente B und eine Katalysatorkomponente K, wobei Komponente B mindestens eine erfindungsgemäße Zusammensetzung und Komponente K mindestens einen Katalysator zur Vernetzung zumindest eines Teils der Komponente B enthält.

10

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Dentalmasse wird eine erfindungsgemäße Zusammensetzung als Basiskomponente B mit einer Katalysatorkomponente K versetzt.

- 15 Die Katalysatorkomponente K enthält mindestens eine Startersubstanz, welche die Polymerisation der Aziridinogruppen tragenden Bestandteile der Komponente B auslöst und damit eine Aushärtung der gesamten Dentalmasse bewirkt.

- 20 Als Startersubstanz kommen grundsätzlich alle für Aziridine polymerisationsauslösenden Verbindungen in Betracht, sofern sie eine geeignete Abbindegeschwindigkeit und geeignete Elastomereigenschaften für die ausgehärtete Dentalmasse erzielen.

- 25 So sind für die Verwendung in zweikomponentigen Abformmassen, die auf den vorstehend beschriebenen Polyetherderivaten beruhen, solche Startersubstanzen geeignet, die eine Aushärtung bei Raumtemperatur der gemischten Zubereitung in einem Zeitraum von 1 bis 20 Minuten zu einem elastischen Festkörper ermöglichen, wobei dieser Festkörper die Anforderungen an eine elastische Abformmasse gemäß DIN/EN 2482 erfüllt und eine Shore A-Härte (DIN 53 505) von mindestens 20 nach 24 Stunden Lagerzeit besitzt.
- 30

Eine erfindungsgemäße Dentalmasse wird im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung im Hinblick auf die Komponenten B und K so eingestellt, dass sie nach Mischen der Basiskomponente B und der Katalysatorkomponente K bei Raumtemperatur innerhalb eines Zeitraums von 20 Minuten oder weniger eine Shore-A Härte von mindestens 80% des nach 24 Stunden erreichten Werts für die Shore-A Härte aufweist.

Als Startersubstanzen in einer erfindungsgemäß geeigneten Katalysatorkomponente K können grundsätzlich alle bekannten Starter eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man solche Starter bzw. Startersysteme, die eine einfache Einstellung des Aushärtungsverlaufs zulassen, keine Nebenwirkungen erzeugen und die reproduzierbare Erreichung der erforderlichen Niveaus der mechanischen Eigenschaften ermöglichen.

Eine zusammenfassende Darstellung der für die Aushärtung von N-Alkylaziridinoverbindungen verwendeten Startersubstanzen ist beispielsweise in O. C. DERMER, G. E. HAM, "Ethylenimine and other Aziridines" Academic Press (1969) enthalten.

Besonders als Startersubstanzen geeignet sind Trisalkylsulfoniumsalze wie sie beispielsweise in der US 4,167,618 (z. B.: Sp. 2, Z. 36 – Sp. 4, Z. 32 sowie Beispiele) beschrieben werden. Die genannten Trisalkylsulfoniumsalze werden als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes verstanden.

In der Patentschrift DE 914 325 wird die Verwendung von Oxonium-, Ammonium- und Sulfoniumsalzen als Startersubstanzen vorgeschlagen (z.B.: S. 2, Z. 77 – S. 3, Z. 100 sowie Beispiele), wobei die dort genannten Startersubstanzen ebenfalls als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes angesehen werden.

In der Patentanmeldung DE 100 18 918 A1 werden Starter beschrieben, die der Katalysatorkomponente einen lediglich geringen Säuregrad verleihen und die eine gut einstellbare, relativ lange Verarbeitungszeit nach erfolgter Mischung von Basiskomponente und Katalysatorkomponente ermöglichen. Auch auf die dort genannten Verbindungen wird ausdrücklich verwiesen und die dort genannten Startersubstanzen werden ebenfalls als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes angesehen.

Besonders geeignet sind die in der US 4,176,618 genannten Starterverbindungen. Die auf Startersubstanzen bezogene Offenbarung dieser Druckschrift wird als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes angesehen.

Startersysteme dieses Typs sind geeignet, die erfindungsgemäßen Basiskomponenten in der notwendigen Geschwindigkeit auszuhärten. Durch ihre Verwendung sind die gewünschten Eigenschaften des elastischen Festkörpers erreichbar.

Die Patentanmeldung DE-199 42 459 beschreibt Elastomermassen mit verbesserter Katalysatorkomponente, die sich durch eine erhöhte Dehnbarkeit auszeichnen. Gemäß dieser Erfindung werden Borsäurekomplexe als Starter eingesetzt. Diese Starter haben sich für die Aushärtung der N-Alkylaziridinopolymeren gemäß vorliegender Erfindung ebenfalls bewährt und können im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die nachfolgenden Starterverbindungen eingesetzt: das Zink-Salz der p-Toluolsulfonsäure, β -(S-Lauryl-S-ethylsulfonium)butyronitriltetrafluoroborat, Dodecylbenzolsulfonsäurezinksalz, β -(S-Lauryl-S-ethylsulfonium)- β -phenylacrylsäurebutylestertetrafluoroborat.

Eine erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatorkomponente K kann neben einer der oben genannten Starterverbindungen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon noch einen oder mehrere Zusatzstoffe enthalten. Als Zusatzstoffe eignen sich die bereits oben im Rahmen des vorliegenden Textes genannten Zusatzstoffe.

Die Starterverbindungen der Komponente K können beispielsweise leicht bewegliche Flüssigkeiten oder Feststoffe darstellen, deren gleichmäßige Einarbeitung in die mehr oder weniger viskosen Massen der Komponente B Schwierigkeiten schwierig sein kann. Zur Vermeidung dieses Nachteils können die Starterverbindungen in eine den jeweils beabsichtigten Anwendungsgebieten entsprechende viskose Form gebracht werden, z. B. durch Einarbeitung von Füllmitteln mit großer Oberfläche, wie hochdisperse Kieselsäure.

Auch die Verwendung von Lösungen der Starterverbindungen in geeigneten Weichmachern als Komponente K ist oft zweckmäßig; auf diese Weise werden nicht nur extreme Mischungsverhältnisse vermieden, sondern es können auch bei Raumtemperatur feste Vernetzungsmittel, z. B. Acetyltributylcitrat, bequem in die Komponente K eingearbeitet werden.

Beispielsweise enthält eine erfindungsgemäß geeignete Komponente K mindestens eine der nachfolgenden Klassen von Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken, nämlich

- A typische Weichmacher mit Molmassen kleiner 500 g/Mol,
- B bei Raumtemperatur feste Trisacylglyceride mit Molmassen im Bereich von 500 bis 2000 g/Mol oder
- C bei Raumtemperatur flüssige Polymere mit Molmassen über 2000 g/Mol,

oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Die Starterverbindungen sind in der Komponente K in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 90 Gewichtsprozent, beispielsweise von 2 bis 80 Gewichtsprozent oder etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, enthalten.

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalmassen werden die Komponenten B und K in geeigneten Mengenverhältnissen vermischt.

Vorteilhaft ist die praktische Durchführung der Mischung mittels kontinuierlicher Mischer, meist bestehend aus einem die Komponenten B und K enthaltenden Vorratsgefäß und statischen oder dynamischen Mischelementen.

Mit diesen Geräten ist eine ausreichende Mischgüte erreichbar, was leicht an der gleichmäßigen Färbung kontrolliert werden kann.

15

Üblicherweise wird bei Dentalmassen auf Polyetherbasis das Volumenmischverhältnis oder das Gewichtsverhältnis zwischen Katalysatorkomponente K und Basiskomponente B auf Werte von etwa 3 : 1 bis etwa 1 : 10 eingestellt, wobei die Einstellungen von etwa 1 : 2 bis etwa 1 : 5, insbesondere etwa 1 : 2 oder etwa 1 : 5, besonders bevorzugt sind.

20

Das Molverhältnis von Aziridinogruppen zu Anionen der Starterverbindungen beträgt im Rahmen der erfindungsgemäßen Dentalmassen etwa 3:1 bis etwa 0,9:1, beispielsweise etwa 2:1 bis etwa 1:1, insbesondere etwa 1,8:1 bis etwa 1,2:1.

25

Aus den genannten Werten ergibt sich entsprechend, dass die Zusammensetzung der Komponenten K und B in Abhängigkeit vom gewünschten Molverhältnis der

reaktiven Aziridinogruppen zu den Anionen der Starterverbindung oder des Gemischs aus zwei oder mehr Starterverbindungen innerhalb weiter Bereiche variiert werden kann.

- 5 Die erfindungsgemäßen Dentalmassen auf Polyetherbasis mit verbesserter Entformbarkeit und verbessertem Anfließverhalten werden beispielsweise aus Zubereitungen erhalten, die insgesamt etwa

- 10 - 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 71 Gew.-% von Aziridinogruppen tragenden Verbindungen;
- 8 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% von Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken;
- 4 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 9 bis 16 Gew.-% Füllstoffe;
- 15 - 4 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 16 Gew.-% an weiteren Wirkstoffen, wie Farbmitteln, Aromen, Startern, Verzögerern, Beschleunigern, rheologischen Additiven, Konsistenzgebern und Tensiden;

Besonders geeignete Komponenten und Formulierungen werden beispielsweise in den folgenden Patenten und Patentanmeldungen beschrieben: DE 1745810, US
20 3453242, US 1544837, US 4167618, DE 3245052, DE 3728216, EP 0421371, DE 4306997, DE 4321257, DE 19753461, DE 19740234, DE 10001747, DE 10018918.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in sehr unterschiedli-
25 chen zahnmedizinisch oder zahntechnisch verwendeten Dentalmassen erfolgen. Bevorzugte Einsatzgebiete solcher Dentalmassen sind die einphasige und die zweiphasige zahnmedizinische Abformung und die Bissregistrierung.

Gegenstand der Erfindung sind auch Behältnisse und Mischvorrichtungen, enthaltend aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellte Massen, insbesondere Dentalmassen, wie Kartuschen, Beutel, Abformlöffel, statische und dynamische Mischer bzw. Mischgeräte.

5

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Kit zur Herstellung von Dentalmassen, umfassend mindestens eine erfindungsgemäße Zusammensetzung als Komponente Z1 und mindestens eine einen Katalysator zur Vernetzung zumindest eines Teils der Komponente B enthaltende Komponente K, wobei die Komponenten B und K voneinander getrennt vorliegen.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Basiskomponente B für Beschichtungen, Abformmassen, Dichtungen oder Dentalabdruckmassen.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer Verbindung mit 1 Aziridinogruppe zur Beschleunigung der Abbindeggeschwindigkeit von erfindungsgemäßen Dentalmassen.

20

Die Erfindung wird nachfolgend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele:

25 Messungen:

Die Messung der Shore-A Härte ist eine dem Fachmann bekannte Methode, um den Grad der Aushärtung zu messen. Zeitabhängige Messungen wurden gemäß DIN 53505 durchgeführt.

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ CVO 120 HR der Firma Bohlin Instruments GmbH Pforzheim durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 23 °C. Verwendet wurde eine Platte-Platte-
5 Geometrie, der Plattendurchmesser betrug 20 mm. Bestimmt wurde die dynamische Viskosität η in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$.

Die unten aufgeführten Reißfestigkeiten und Dehnungswerte wurden in Anlehnung an die DIN 50125, Form B durchgeführt. Als Prüfgerät diente eine Universalprüfmaschine Zwick 1435 der Firma Zwick GmbH & Co Ulm. Die Prüfform
10 zur Herstellung der Prüfkörper besteht aus 2 Halbformen aus Messing nach DIN 50125, Form B, hat einen Durchmesser von $6,0 \pm 0,1$ mm, und eine Messlänge von $50,0 \pm 0,1$ mm (Zugprobe B 6 x 50 DIN 50125).

15 Bei der Probenvorbereitung werden Basis- und Katalysatorkomponente im definierten Volumenverhältnis 5 : 1 \pm 1 ml homogen angemischt, und in die Halbform eingefüllt. Die Halbform wird zusammengesetzt und der Probekörper nach 10 Minuten bei 23°C entformt. Die Probekörper werden weiter bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchte 24 ± 4 Stunden gelagert und dann vermessen. Die angegebenen
20 Werte wurden durch 5 Parallelmessungen ermittelt.

Formulierungen:

Die im Rahmen der nachfolgenden Beispiele eingesetzte Basiskomponente wies
25 die folgende Zusammensetzung auf, wobei der Anteil an Weichmacher durch die in den nachfolgenden Tabellen jeweils angegebene Menge an monofunktionellem Monomeren ersetzt wurde:

- 55,5 % difunktionelles Monomeres (Copolymeres aus Ethylenoxid und THF mit einem Molekulargewicht von 6000)
- 14,2 % Fett (Trisacyl ester des Glycerins nichttierischen Ursprungs)
- 18,1 % Weichmacher (Dibenzyltoluol)
- 5 - 12,2 % Füllstoff (Diatomeenerde).

1. Test mit variierenden Anteilen an monofunktionalen Monomeren

Katalysatorkomponente: Zink-Salz der p-Toluolsulfonsäure

10

Basiskomponente B: Substitution von Weichmacher durch monofunktionales Monomer

Verwendetes monofunktionales Monomer: tertiäres Butanol funktionalisiert mit

15 Ethylenimin

Tabelle 1:

Verwendete Monomere		Ethylenimin- gruppen in 100 g Basiskompo- nente	Shore-Härte A nach			
Mono- funktionales Monomeres	Di- funktionales Monomeres		10 min	15 min	30 min	24 h
1,55 %	55,0 %	$2,50 \cdot 10^{-2}$ mol	37	43	49	54
1,16 %	55,0 %	$2,32 \cdot 10^{-2}$ mol	36	43	49	54
0,78 %	55,0 %	$2,14 \cdot 10^{-2}$ mol	35	42	48	54
0,39 %	55,0 %	$1,96 \cdot 10^{-2}$ mol	33	41	48	54
0 %	55,0 %	$1,77 \cdot 10^{-2}$ mol	31	40	48	54

- 20 Verwendetes monofunktionales Monomeres: Polypropylenglykolmonobutylether funktionalisiert mit Ethylenimin, $M = 1000$ (vor der Funktionalisierung):

Tabelle 2

Verwendete Monomere		Ethylenimin- Gruppen in 100 g Basiskompo- nente	Shore-Härte A nach			
Mono- funktionales Monomeres	Di- funktionales Monomeres		10 min	15 min	30 min	24 h
10,0 %	55,0 %	$2,50 \cdot 10^{-2}$ mol	35	42	48	55
7,5 %	55,0 %	$2,32 \cdot 10^{-2}$ mol	34	42	48	55
5,0 %	55,0 %	$2,14 \cdot 10^{-2}$ mol	34	42	49	55
2,5 %	55,0 %	$1,96 \cdot 10^{-2}$ mol	32	41	48	54
0 %	55,0 %	$1,77 \cdot 10^{-2}$ mol	31	41	48	54

5

Tabelle 3

Verwendete Monomere		Viskosität		Zugfestigkeit	Dehnbar- keit vor Bruch
Mono- funktionales Monomeres	Di- funktionales Monomeres	$\dot{\gamma} = 20 \text{ 1/s}$	$\dot{\gamma} = 50 \text{ 1/s}$		
0,0 %	55,0 %	165 Pas	105 Pas	$1,21 \pm 0,08$ MPa	95 %
10,0 %	55,0 %	120 Pas	85 Pas	$1,32 \pm 0,08$ MPa	92 %
17,6 %	55,0 %	135 Pas	95 Pas	$1,38 \pm 0,03$ MPa	99 %

- 10 2. Test mit variierenden Anteilen an monofunktionalen Monomeren und Einstellen des Anteils an Polymerisationsinitiator (Molares Verhältnis von Ethylenimin : Anion des Polymerisationsinitiators = 1,4 : 1,0)

a) Katalysatorkomponente: Zink-Salz der p-Toluolsulfonsäure

Basiskomponente: Substitution von Weichmacher durch monofunktionales Monomer

Verwendetes monofunktionales Monomer: Polypropylenglykolmonobutylether funktionalisiert mit Ethylenimin, $M = 1000$ (vor der Funktionalisierung):

Tabelle 4

Verwendete Monomere		Shore-Härte A nach					
Mono-funktionales Monomeres	Di-funktionales Monomeres	6 min	8 min	10 min	15 min	30 min	24 h
10,0 %	55,0 %	29	40	45	52	56	58
7,5 %	55,0 %	25	36	42	49	55	57
5,0 %	55,0 %	20	34	39	47	53	56
2,5 %	55,0 %	16	28	35	44	51	56
0 %	55,0 %	11	19	28	38	47	55

b) Katalysatorkomponente: Dodecylbenzensulfonsäuresalz

Basiskomponente: Substitution von Weichmacher gegen monofunktionales Monomer

Verwendetes monofunktionales Monomer: Polypropylenglykolmonobutylether funktionalisiert mit Ethylenimin, $M = 1000$ (vor der Funktionalisierung):

Tabelle 5:

Verwendete Monomere		Shore-Härte A nach					
Mono-funktionales Monomeres	Di-funktionales Monomeres	6 min	8 min	10 min	15 min	30 min	24 h
10,0 %	55,0 %	40	48	51	56	57	58
7,5 %	55,0 %	40	47	51	54	55	57
5,0 %	55,0 %	39	45	49	53	54	57
2,5 %	55,0 %	37	44	48	53	54	57
0 %	55,0 %	31	42	46	51	54	56

c) Katalysatorkomponente: p-Toluolsulfonsäure

5 Basiskomponente: Substitution von Weichmacher durch monofunktionales Monomeres

Verwendetes monofunktionales Monomer: Polypropylenglykolmonobutylether funktionalisiert mit Ethylenimin, M = 1000 (vor der Funktionalisierung):

10

Tabelle 6:

Verwendete Monomere		Shore-Härte A nach					
Mono-funktionales Monomeres	Di-funktionales Monomeres	6 min	8 min	10 min	15 min	30 min	24 h
10,0 %	55,0 %	18	25	30	39	44	50
7,5 %	55,0 %	19	26	32	38	43	49
5,0 %	55,0 %	17	25	30	38	43	49
2,5 %	55,0 %	19	26	32	39	45	50
0 %	55,0 %	12	20	26	33	41	48

d) Katalysatorkomponente: Sulfoniumsalz Tetrafluoroborat

15

Basiskomponente: Substitution von Weichmacher durch monofunktionales Monomer

- 5 Verwendetes monofunktionales Monomer: Polypropylenglykolmonobutylether funktionalisiert mit Ethylenimin, $M = 1000$ (vor der Funktionalisierung):

Verwendete Monomere		Shore-Härte A nach					
Mono-funktionales Monomeres	Di-funktionales Monomeres	6 min	8 min	10 min	15 min	30 min	24 h
10,0 %	55,0 %	37	44	46	49	50	50
7,5 %	55,0 %	35	41	45	48	49	49
5,0 %	55,0 %	34	40	44	47	48	49
2,5 %	55,0 %	32	38	43	46	48	49
0 %	55,0 %	32	39	41	45	47	47

Patentansprüche

- 5 1. Zusammensetzung, mindestens enthaltend zwei Komponenten Z1 und Z2, wobei die Zusammensetzung
- c) als Komponente Z1 mindestens ein Polyadditionsprodukt oder ein
 Polykondensationsprodukt mit durchschnittlich 2 Aziridinogruppen
10 oder mehr und einem Molekulargewicht von mindestens 1000 und
- b) als Komponente Z2 mindestens eine Verbindung mit 1 Aziridinogruppe enthält, wobei mindestens eine Verbindung gemäß Komponente Z2 sich in ihrem chemischen Aufbau von mindestens einer
 Verbindung gemäß Komponente Z1 in mindestens einem weiteren
15 Merkmal als der Zahl der Aziridinogruppen unterscheidet.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als
 Komponente Z1 mindestens ein Polymeres ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethern, Polyestern, Polyurethanen oder Polydimethylsiloxanen enthält.
20
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente Z1 einen Polyether mit mindestens einem Anteil an Tetrahydrofuraneinheiten enthält.
25
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente Z2 eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethern, Polyestern, Polyurethanen oder Polydimethylsiloxanen enthält.
30

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich Komponente Z2 in einem oder zwei oder mehr der nachfolgenden weiteren Merkmale von Komponente Z1 unterscheidet:

- 5
- i) Zahlenmittel des Molekulargewichts,
 - ii) Gewichtsmittel des Molekulargewichts,
 - iii) Polydispersität,
 - iv) Zusammensetzung des Polymerrückgrats,
 - v) Endgruppen.

10

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente Z2 eine Verbindung mit einem Molekulargewicht von 300 oder mehr enthält.

15

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Zusatzstoff oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Zusatzstoffen enthält.

20

8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem zwei Komponenten Z1 und Z2 vermischt werden, wobei

25

- a) als Komponente Z1 mindestens ein Polyadditionsprodukt oder ein Polykondensationsprodukt mit durchschnittlich 2 Aziridinogruppen oder mehr und einem Molekulargewicht von mindestens 1000 und
- b) als Komponente Z2 mindestens eine Verbindung mit 1 Aziridinogruppe eingesetzt wird, und

30

wobei mindestens eine Verbindung gemäß Komponente Z2 sich in ihrem chemischen Aufbau von mindestens einer Verbindung gemäß Komponente Z1 in mindestens einem weiteren Merkmal als der Zahl der Aziridinogruppen unterscheidet.

9. Dentalmasse, umfassend mindestens eine Basiskomponente B und eine Katalysatorkomponente K, wobei die Basiskomponente B mindestens eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und die Katalysatorkomponente K mindestens einen Katalysator zur Vernetzung zumindest eines Teils der Basiskomponente B enthält.
10. Dentalmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach Mischen der Basiskomponente B und der Katalysatorkomponente K bei Raumtemperatur innerhalb eines Zeitraums von 20 Minuten oder weniger eine Shore-Härte A von mindestens 80% des nach 24 Stunden erreichten Werts für die Shore-Härte A aufweist.
11. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Basiskomponente B für Beschichtungen, Abformmassen, Dichtungen oder Dentalabdruckmassen.
12. Verwendung einer Verbindung mit 1 Aziridinogruppe zur Beschleunigung der Abbindeggeschwindigkeit von Dentalmassen gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10.
13. Kit zur Herstellung von Dentalmassen, umfassend mindestens eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Basiskomponente B und mindestens eine einen Katalysator zur Vernetzung zumindest eines Teils der Basiskomponente B enthaltende Katalysatorkomponente K, wobei die Komponenten B und K voneinander getrennt vorliegen.
14. Behältnisse und Mischvorrichtungen, enthaltend eine Dentalmasse gemäß Anspruch 9 oder 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 53 456 A (ESPE DENTAL AG) 10 June 1999 (1999-06-10) page 3, line 11 - line 22; claims 1,3,7,10,16	1-3,5, 8-11,14
Y	page 3, line 54 - line 61	1-11,13, 14
Y	DE 100 26 852 A (3M ESPE AG) 13 December 2001 (2001-12-13) cited in the application page 7, line 43 - line 48 page 8, line 21 - line 38 Synthesebeispiele 3-6, Anwendungsbeispiel 2, B3 page 8, line 50 - line 59; claims 1-8	1-11,13, 14

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2003

Date of mailing of the international search report

17/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pregetter, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08615

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 634 400 A (JOCHUM PETER ET AL) 11 January 1972 (1972-01-11) column 2, line 29 - line 39 column 3, line 1 - line 66 ----	1-11, 13, 14
Y	DE 15 44 837 A (ESPE PHARM PRAEP) 9 April 1970 (1970-04-09) page 20, paragraph 4 - page 22, paragraph 1; claims 1-8 ----	1-11, 13, 14
Y	DE 17 45 810 A (ESPE PHARM PRAEP) 2 January 1970 (1970-01-02) cited in the application page 16, paragraph 1 - paragraph 2; claim 1 -----	1-11, 13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08615

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19753456	A	10-06-1999	DE	19753456 A1	10-06-1999
DE 10026852	A	13-12-2001	DE	10026852 A1	13-12-2001
			AU	6232301 A	11-12-2001
			WO	0192374 A1	06-12-2001
			EP	1290063 A1	12-03-2003
US 3634400	A	11-01-1972	CH	484977 A	31-01-1970
			US	3751395 A	07-08-1973
DE 1544837	A	09-04-1970	DE	1544837 A1	09-04-1970
			DE	1745810 A1	02-01-1970
			FR	1423660 A	07-01-1966
			GB	1044753 A	05-10-1966
			US	3453242 A	01-07-1969
DE 1745810	A	02-01-1970	DE	1544837 A1	09-04-1970
			DE	1745810 A1	02-01-1970
			FR	1423660 A	07-01-1966
			GB	1044753 A	05-10-1966
			US	3453242 A	01-07-1969

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A61K6/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 53 456 A (ESPE DENTAL AG) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Seite 3, Zeile 11 - Zeile 22; Ansprüche 1,3,7,10,16	1-3,5, 8-11,14
Y	Seite 3, Zeile 54 - Zeile 61	1-11,13, 14
Y	DE 100 26 852 A (3M ESPE AG) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 43 - Zeile 48 Seite 8, Zeile 21 - Zeile 38 Synthesebeispiele 3-6, Anwendungsbeispiel 2, B3 Seite 8, Zeile 50 - Zeile 59; Ansprüche 1-8	1-11,13, 14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2003

 Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pregetter, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 634 400 A (JOCHUM PETER ET AL) 11. Januar 1972 (1972-01-11) Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 39 Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 66 -----	1-11,13, 14
Y	DE 15 44 837 A (ESPE PHARM PRAEP) 9. April 1970 (1970-04-09) Seite 20, Absatz 4 -Seite 22, Absatz 1; Ansprüche 1-8 -----	1-11,13, 14
Y	DE 17 45 810 A (ESPE PHARM PRAEP) 2. Januar 1970 (1970-01-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 16, Absatz 1 - Absatz 2; Anspruch 1 -----	1-11,13, 14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/08615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19753456	A	10-06-1999	DE	19753456 A1	10-06-1999
DE 10026852	A	13-12-2001	DE	10026852 A1	13-12-2001
			AU	6232301 A	11-12-2001
			WO	0192374 A1	06-12-2001
			EP	1290063 A1	12-03-2003
US 3634400	A	11-01-1972	CH	484977 A	31-01-1970
			US	3751395 A	07-08-1973
DE 1544837	A	09-04-1970	DE	1544837 A1	09-04-1970
			DE	1745810 A1	02-01-1970
			FR	1423660 A	07-01-1966
			GB	1044753 A	05-10-1966
			US	3453242 A	01-07-1969
DE 1745810	A	02-01-1970	DE	1544837 A1	09-04-1970
			DE	1745810 A1	02-01-1970
			FR	1423660 A	07-01-1966
			GB	1044753 A	05-10-1966
			US	3453242 A	01-07-1969